

Preparation of highly pure fatty acid ester and glycerin, useful as fuel, comprises reaction of vegetable or animal oil with 1-18C aliphatic monoalcohol in the presence of catalyst e.g. titanium oxide and/or zinc oxid

Publication number: FR2869612

Publication date: 2005-11-04

Inventor: HILLION GERARD; DELFORT BRUNO; LENDRESSE CHRISTOPHE; LE PENNEC DOMINIQUE

Applicant: INST FRANCAIS DU PETROLE (FR)

Classification:

- international: **C07C67/02; C07C67/03; C07C69/24; C07C67/00; C07C69/00;** (IPC1-7): C07C69/24; C07C67/02

- European: C07C67/03

Application number: FR20040004730 20040503

Priority number(s): FR20040004730 20040503

Report a data error here

Abstract of FR2869612

Preparation of an ester of fatty acid and glycerin (I) with a high degree of purity comprises reaction of a vegetable or animal oil with 1-18C aliphatic monoalcohol (a) in the presence of a catalyst (b) (combination of: titanium oxide and zinc oxide; zinc oxide, titanium oxide and alumina; titanium oxide and bismuth oxide; or bismuth oxide, titanium oxide and alumna).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
**INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
 PARIS

①1 N° de publication : **2 869 612**
 (à n'utiliser que pour les
 commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **04 04730**

⑤1 Int Cl⁷ : C 07 C 69/24, C 07 C 67/02

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 03.05.04.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
 demande : 04.11.05 Bulletin 05/44.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
 recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
 présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
 apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE*
 — FR.

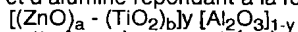
⑦2 Inventeur(s) : HILLION GERARD, DELFORT
 BRUNO, LENDRESSE CHRISTOPHE et LE PENNEC
 DOMINIQUE.

⑦3 Titulaire(s) :

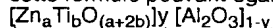
⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 **PROCEDE DE TRANSESTERIFICATION D'HUILES VEGETALES OU ANIMALES AU MOYEN DE
 CATALYSEURS HETEROGENES A BASE DE ZINC, DE TITANE ET D'ALUMINIUM.**

⑤7 Un nouveau procédé de fabrication d'esters d'acides
 monocarboxyliques linéaires de 6 à 26 atomes de carbone,
 par réaction d'huiles végétales ou animales, neutres ou non,
 avec des monoalcools de 1 à 18 atomes de carbone, en pré-
 sence d'un catalyseur choisi parmi les mélanges d'oxydes
 de zinc et de titane et les mélanges d'oxyde de zinc, de tita-
 ne et d'alumine répondant à la formule:



cette formule pouvant également prendre la forme



(a ayant une valeur comprise entre 0.5 et 5, b ayant une
 valeur comprise entre 0.5 et 5 et y ayant une valeur de 0,005
 à 1) permet de fabriquer directement, en une ou plusieurs
 étapes, un ester utilisable comme carburant ou combustible
 et une glycérine pure.

FR 2 869 612 - A1



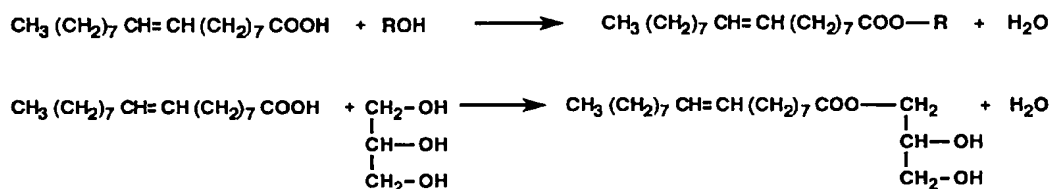
La présente invention est relative à un nouveau procédé de fabrication d'esters d'acides monocarboxyliques à partir d'huiles végétales ou animales.

- 5 La réaction qui est visée de façon principale est une transestérification réalisée selon le schéma I ci-dessous et éventuellement une réaction couplée estérification et transestérification, l'estérification étant réalisée selon le schéma II ci-dessous. Dans ces schémas les chaînes d'acides gras sont arbitrairement représentées par des chaînes de type oléique.

- Schéma I



10 - Schéma II



Les esters de corps gras sont actuellement utilisés dans de nombreuses applications comme carburants diesel, fuels domestiques, solvants, composés de base pour la fabrication de sulfonates d'alcools gras, d'amides, de dimères d'esters, etc.

- 15 Lorsqu'on fabrique un ester à partir d'huile et de monoalcool, il se forme automatiquement, selon la nature de l'huile engagée au départ, de 10 à 15 % d'un produit secondaire, qui est la glycérine. Cette glycérine est vendue à un prix élevé pour des utilisations variées, mais seulement lorsqu'elle a une grande pureté. Celle-ci est obtenue après des purifications poussées dans des unités spécialisées dans la distillation sous vide.
- 20 Dans la fabrication d'esters méthyliques de corps gras à partir d'huiles raffinées et d'alcool, alors qu'on utilise couramment comme catalyseurs des dérivés alcalins simples, comme les alcoolates de sodium, la soude ou la potasse, dans des conditions assez douces (température de 50 à 80 °C et pression atmosphérique), ainsi qu'on peut le lire dans de nombreux brevets ou publications, par exemple dans le JAOCS 61, 343-348 (1984), on

n'arrive cependant à un produit pur utilisable comme carburant et une glycérine aux normes qu'après de très nombreuses étapes.

5 Si l'on prend par exemple les catalyseurs alcalins les plus utilisés, on retrouve, aussi bien dans la glycérine que dans l'ester, ces composés alcalins, qu'il faut éliminer par lavage et/ou par neutralisation dans la fraction ester, puis sécher celle-ci. Dans la phase glycérine, il faut neutraliser les savons et les alcoolates présents, parfois éliminer les sels formés.

10 La glycérine ainsi obtenue contient de l'eau généralement entre 5 % et 40 % en masse. Elle contient également les sels issus de la neutralisation du catalyseur alcalin, par exemple du chlorure de sodium lorsque le catalyseur est la soude ou le méthylate de sodium et lorsque la neutralisation est effectuée avec de l'acide chlorhydrique. La concentration en sels dans la glycérine issue de ces procédés est généralement comprise entre 3 % et 6 % en masse. L'obtention de glycérol de grande pureté à partir de glycérine issue de ces procédés impose donc des étapes de purification comme la distillation sous pression réduite que l'on peut parfois associer à des traitements sur résines échangeuses
15 d'ions.

En résumé, la plupart des procédés commerciaux de fabrication d'esters aboutissent assez facilement à des produits bruts (esters et glycérine), qu'il faut cependant purifier de façon approfondie par divers traitements qui grèvent finalement le prix de la transformation.

20 On a maintenant découvert, de façon surprenante, que l'on pouvait obtenir en 1 à 3 étapes, dans des conditions particulières, directement à partir d'huiles végétales ou animales et de monoalcools, des esters de ces monoalcools et une glycérine exempte de sels, en tout cas n'en contenant pas plus de 5 ppm, d'une pureté comprise entre 95 % et 99,9 % le plus souvent comprise entre 98 % et 99,9 %, et ce en utilisant comme
25 catalyseurs, soit en continu, par exemple en lit fixe, soit en discontinu, un système catalytique hétérogène particulier.

L'utilisation de catalyseurs hétérogènes n'est pas nouvelle.

30 Parmi les documents antérieurs qui traitent de catalyseurs hétérogènes, on peut citer le brevet européen EP-B-0 198 243. Le catalyseur de transestérification, qui transforme huile et méthanol en ester méthylique, est une alumine ou un mélange d'alumine et d'oxyde ferreux. Dans les exemples, la colonne utilisée pour le lit fixe a un volume de 10 litres et l'on injecte généralement de l'huile à un débit inférieur à 1 litre/heure, ce qui donne une

VVH (VVH = volume d'huile injecté / volume de catalyseur / heure) inférieure à 0,1. Pour une usine de 100 000 t/an, cela correspondrait à des réacteurs d'au moins 150 m³.

Un autre problème qui semble se poser est celui de la quantité de glycérine recueillie, très inférieure à la théorie. La température de réaction élevée (280°C à 320°C) cause une dégradation du glycérol. Des exemples indiquent des teneurs en éthers de glycérol supérieurs à 80% par rapport au glycérol formé. Dans aucun exemple où l'on est censé recueillir 10 % de glycérine, on n'obtient, même de manière approchée, cette valeur. Enfin, la pureté des esters est assez faible, de 93,5 à 98 %. Dans certains cas, il se forme des quantités importantes d'éthers de glycérine, comme cela est signalé dans ce brevet ; dans d'autres cas, peut-être se décompose t-elle, à moins qu'elle ne soit éliminée dans une première étape. Le niveau de performance est donc assez bas. On peut signaler qu'aux VVH indiquées et pour des temps de contact de plus de 6 heures, on peut obtenir même sans catalyseur des conversions de 80 % et plus.

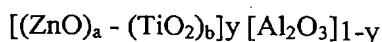
Ce brevet ne semble donc pas présenter une solution raisonnable du point de vue économique.

Il existe d'autres références dans la littérature qui mentionnent cette fois-ci l'oxyde de zinc, toutefois dans des réactions d'estérification de la glycérine avec un acide gras [Osman in "*Fette Seifen und Anstrichmittel*" 331-33(1968)]. Dans ce travail, on compare une vingtaine de catalyseurs à 180 °C dans un procédé en discontinu. Il n'y a pratiquement aucune différence entre le chlorure de zinc, le sulfate de zinc, la poudre de zinc, l'oxyde de baryum, de calcium, l'oxyde de zinc, l'alumine, l'acide thiosalicylique, le phosphate de calcium, le bicarbonate de potassium, le méthylate ou l'éthylate de sodium et même l'hydroxyde de lithium. Tous ces sels ou oxydes donnent entre 32 et 39 % de rendement en monoglycéride dans un essai comparatif où l'on utilise un excès de glycérine par rapport à l'acide gras.

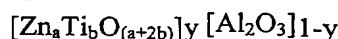
On peut citer le brevet US-A-5 908 946 qui décrit un procédé qui peut fonctionner en continu ou en discontinu et utilisant des catalyseurs solides et non solubles. Toutefois, les catalyseurs utilisés sont soit de l'oxyde de zinc, soit un mélange d'oxyde de zinc et d'alumine, soit un aluminat de zinc.

La présente invention propose un procédé de fabrication d'au moins un ester d'acide gras et de glycérine, ces deux produits étant obtenus à un haut degré de pureté, ce procédé pouvant être défini d'une manière générale par le fait que l'on opère, par réaction d'huiles

végétales ou animales, acides ou neutres, avec des monoalcools, par exemple de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, et de manière encore plus préférée de 1 à 5 atomes de carbone, en utilisant au moins un catalyseur choisi parmi les mélanges d'oxydes de zinc et de titane et les mélanges d'oxyde de zinc, de titane et d'alumine répondant à la formule :



cette formule pouvant également prendre la forme



(a ayant une valeur comprise entre 0,5 et 5, b ayant une valeur comprise entre 0,5 et 5 et y ayant une valeur de 0,005 à 1, de préférence de 0,005 à 0,995), les conditions de ladite réaction incluant préférentiellement une température comprise entre 150 et 250 °C et une pression inférieure à 100 bar et de préférence de 10 à 70 bar, avec un excès de monoalcool par rapport à la stœchiométrie huile/alcool.

Tous les catalyseurs considérés sont sous forme de poudre, de billes, d'extrudés ou de pastilles. L'utilisation de l'alumine a deux effets favorables. Le premier est d'augmenter sa surface spécifique car l'oxyde de bismuth, le dioxyde de titane ou le titanate de bismuth sont connus pour posséder de faibles surfaces spécifiques. Le second est de créer un composé beaucoup plus stable, surtout vis-à-vis de conditions dans lesquelles le composé au titane et le composé au zinc auraient tendance à former des savons de titane ou de zinc.

Un intérêt majeur de ces catalyseurs solides est qu'ils catalysent les réactions de transestérification et d'estérification selon un processus de catalyse hétérogène, c'est à dire que le catalyseur solide utilisé d'une part n'est pas consommé dans la réaction et d'autre part n'est jamais dissout dans le milieu réactionnel mais reste sous la forme solide et sera donc séparé du milieu réactionnel liquide sans perte de catalyseur et sans pollution du milieu réactionnel par la présence de catalyseur ou de résidu de catalyseur.

Ceci est vérifié dans l'invention par l'absence de traces provenant du catalyseur aussi bien dans l'ester formé que dans la glycérine produite.

La charge de ce catalyseur n'est pas affectée par la réaction de transestérification ou d'estérification. Son activité catalytique est conservée après la réaction. Ce type de catalyseur est compatible avec une utilisation dans un procédé industriel en continu par exemple en lit fixe dans lequel la charge de catalyseur peut être utilisée pendant une très longue durée sans perte d'activité.

L'ester et le glycérol obtenus ne contiennent pas d'impuretés issues du catalyseur. De ce fait, aucun traitement de purification ne sera à appliquer pour éliminer le catalyseur ou les résidus de celui-ci, contrairement aux procédés utilisant des catalyseurs fonctionnant

selon un processus homogène où le catalyseur ou ses résidus sont, après réaction, localisés dans la même phase que l'ester et/ou que la glycérine.

Par la mise en œuvre de ce procédé, l'épuration finale est réduite au minimum, tout en permettant d'obtenir un ester qui est aux spécifications carburant, et une glycérine de pureté comprise entre 95 % et 99,9 % et de préférence entre 98 % et 99,9 %.

Le procédé de l'invention est décrit de manière plus détaillée ci-après.

Parmi les huiles utilisables dans le procédé de l'invention, on peut citer toutes les huiles courantes, comme les huiles de palme, de palmiste, de coprah, de babassu, de colza ancien ou nouveau, de tournesol, de maïs, de ricin et de coton, les huiles d'arachide, de lin et de crambe et toutes les huiles issues par exemple du tournesol ou du colza par modification génétique ou hybridation.

On peut même utiliser des huiles de friture, des huiles animales variées, comme les huiles de poisson, le suif, le saindoux, d'équarrissage et même des graisses.

Parmi les huiles utilisées, on peut encore indiquer des huiles partiellement modifiées par exemple par polymérisation ou oligomérisation comme par exemple les "standolies" d'huiles de lin, de tournesol et les huiles végétales soufflées.

La présence d'acide gras dans les huiles n'est pas a priori préjudiciable, sinon qu'il y a risque de saponification. Il est possible de faire précéder la réaction de transestérification d'une réaction d'estérification, de préférence avec de la glycérine, pour former, à pression atmosphérique ou sous un vide partiel et à des températures de 180 à 220 °C, un glycéride total ou partiel à partir des acides gras.

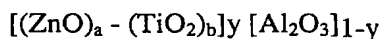
La nature de l'alcool mis en jeu dans le procédé de l'invention joue un rôle important dans l'activité de la transestérification. D'une manière générale, on peut mettre en jeu divers monoalcools aliphatiques renfermant par exemple de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone. Le plus actif est l'alcool méthylique. Toutefois, l'alcool éthylique et les alcools isopropylique, propylique, butylique, isobutylique et même amylique, peuvent être engagés. On peut également utiliser des alcools plus lourds comme l'alcool éthyl-hexylique ou l'alcool laurique. On peut avec avantage ajouter aux alcools lourds de l'alcool méthylique, qui semble faciliter la réaction. Par ailleurs, lorsqu'on prépare l'ester éthylique, on peut mettre en jeu de 1 à 50 %, de préférence de 1 à 10 %, d'alcool méthylique de manière à augmenter la conversion.

La préparation de catalyseurs à base de titane n'est pas nouvelle. On peut citer le brevet US-A-4 490 479, qui traite de la synthèse de catalyseur par comalaxage. En particulier, les auteurs décrivent l'ajout d'oxydes, hydroxydes, alcoxydes ou sels de titane à un précurseur d'alumine ou composés d'aluminium hydratés. En présence d'eau et d'acides minéraux ou organiques, le mélange des éléments précités s'effectue afin de former une pâte. Celle-ci est mise en forme afin d'obtenir un support. Il est également décrit, dans une seconde étape, l'ajout d'un composé du molybdène.

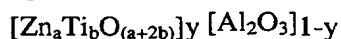
Le brevet US-A-5 169 822 enseigne la déposition en milieu non aqueux d'alcoxydes de titane sur des supports inorganiques (entre autres).

L'article de S. Kumar et al. *in* Mat. Lett. 43 (2000) 286 enseigne la précipitation d'un sol de boehmite avec un sol de dioxyde de titane. Le sol de titane est préparé par stabilisation à l'acide acétique.

Pour produire un catalyseur de formule brute



cette formule pouvant également prendre la forme



(a, b et y étant définis comme ci-dessus), on peut utiliser les sources suivantes.

On peut citer parmi les sources de zinc les formes oxydes (ZnO), alcoxydes $\text{Zn}(\text{OR})_2$ avec R = Me, Et, Pr, iPr, Bu, iBu, etc.). Il est également possible d'utiliser le zinc sous forme de sels inorganiques (ZnCl_2 , etc.). De même, les formes colloïdales du zinc peuvent être utilisées (par colloïdale, le demandeur entend que la taille des particules d'oxyde de bismuth soit compris entre 1 nm et 100 nm). Enfin, les sources de zinc peuvent être des gels issus de l'hydrolyse des sources précédentes, obtenant ainsi une forme d'oxyde de zinc hydratée de formule chimique $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

On peut citer parmi les sources de titane les formes oxydes (TiO_2), alcoxydes $\text{Ti}(\text{OR})_4$ avec R = Me, Et, Pr, iPr, Bu, iBu, etc.). Il est également possible d'utiliser le titane sous forme de sels inorganiques (TiCl_4 , TiOSO_4 , TiOCl_2 , etc.). De même, les formes colloïdales du titane peuvent être utilisées (par colloïdale, le demandeur entend que la taille des particules d'oxyde ou oxyhydroxyde de titane soit compris entre 1 nm et 100 nm). Enfin, les sources de titane peuvent être des gels issus de l'hydrolyse des sources précédentes, obtenant ainsi une forme d'oxyde de titane partiellement hydratée de formule chimique $(\text{TiO}_2)_z(\text{H}_2\text{O})$ avec z compris entre 0 et 5. Il est également avantageux d'utiliser de l'oxyde de titane déshydraté, amorphe ou cristallisé, qui possède dans ce dernier cas des

structures cristallographiques quadratique, monoclinique ou cubique connues par l'homme du métier.

Sources d'alumine

Les sources d'aluminium utilisées dans l'invention peuvent être de forme alcoxyde de formule générale Al(OR)_3 , avec $\text{R} = \text{Me, Et, Pr, iPr, Bu, iBu, etc.}$ ou hydroxydes. Les sels inorganiques d'aluminium peuvent également être avantageusement utilisés, à savoir les chlorures, nitrates, sulfates, etc. De même, la source d'aluminium peut être basique, dans lequel cas l'aluminium est sous forme aluminate (AlO_2^-). Le contre-ion peut être un alcalin (Li, Na, K, Cs) et plus généralement tout contre-ion positif (NH_4^+ par exemple).

10 Dans le cas de l'utilisation d'un précurseur solide d'aluminium, tout composé d'alumine de formule générale $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ peut être utilisé. Sa surface spécifique est comprise entre 100 et 600 m^2/g . On peut en particulier utiliser des composés hydratés de l'alumine tels que : l'hydrargillite, la gibbsite, la bayerite, la boehmite, la pseudo-boehmite et les gels d'alumines amorphes ou essentiellement amorphes. On peut également mettre en œuvre les

15 formes déshydratées de ces composés qui sont constitués d'alumines de transition et qui comportent au moins une phase prise dans le groupe : ρ , κ , η , κ , θ , δ , γ et α , qui se différencient essentiellement sur l'organisation de leur structure cristalline.

Le catalyseur peut être avantageusement préparé par l'une des méthodes décrites ci-après.

20

L'imprégnation d'au moins un sel soluble, d'un alcoxyde, d'un sol ou d'un alcoxyde sur un support d'alumine préformé de surface spécifique comprise entre 20 et 600 m^2/g , de préférence entre 100 et 370 m^2/g . Ce support peut être sous forme de poudre, de billes, d'extrudés ou tout autre forme connue de l'homme du métier et permettant de

25 travailler en lit fixe, lit bouillonnant ou slurry. Ce support est choisi parmi les sources d'alumines précitées. Après diverses étapes connues de l'homme du métier, les catalyseurs sont séchés entre 25 °C et 150 °C, de manière préférée entre 50 °C et 120 °C, puis calcinés à des températures comprises entre 150 et 1000 °C, de manière préférée entre 250 et 600 °C.

30 Le malaxage d'au moins un composé de titane et d'au moins un composé du zinc avec un composé d'alumine plus ou moins hydratées définis au dessus en tant que précurseur solide en présence d'un agent peptisant (acide minéral ou acide organique). De manière préférée, les agents peptisants sont les acides nitrique et acétique. Il peut

également être ajouté à la pâte obtenue des agents connus pour faciliter la mise en forme tel que les dérivés de type méthyl cellulose ou tout autres composés connus de l'homme du métier pour cet effet. Le produit est ensuite mis en forme par extrusion, puis séché entre 40 et 150 °C, de manière préférée entre 70 et 120 °C, puis calciné à des températures comprises entre 300 et 1100 °C, de manière préférée entre 350 et 800 °C.

La synthèse par voie sol-gel entre un alcoxyde de zinc, un alcoxyde de titane et un alcoxyde d'aluminium, choisis parmi les sources citées plus haut, de préférence le sec-butoxyde d'aluminium, l'isopropoxyde de zinc et l'isopropoxyde de titane. Ces précurseurs peuvent être mélangés en présence d'un solvant approprié et éventuellement d'agent complexant ou de surfactants. Le tout peut être hydrolysé afin d'obtenir un gel. Le gel peut être séché entre 40 et 140 °C, de préférence entre 80 et 130 °C et mis en forme par les techniques classiques d'extrusion avec ajout éventuel de liant, soit par remise en suspension dans un liquide adéquat pour former des billes par précipitation « oil-drop », soit pastillé. Dans tous les cas, les objets mis en forme sont séchés entre 40 et 150 °C, de manière préférée entre 70 et 120 °C, puis calcinés à des températures comprises entre 300 et 1100 °C, de manière préférée entre 350 et 800 °C.

La co-précipitation entre au moins un sel de zinc, un sol ou un alcoxyde de zinc, au moins un sel de titane, un sol ou un alcoxyde de titane et au moins un sel, un sol ou un alcoxyde d'aluminium en voie aqueuse. La co-précipitation peut avoir lieu en présence uniquement d'eau ou d'agents favorisant la précipitation tels une base inorganique (soude, potasse, carbonate de sodium, ammoniacque, hydrazine, etc.) ou organique (urée, etc.) ou un acide inorganique (acide nitrique, acide sulfurique, etc.) ou organique (acide formique, acide acétique, etc.). La précipitation doit avoir lieu à pH compris entre 4 et 13 comme il est connu de l'homme du métier, plus préférentiellement entre pH 5 et 9. Le co-précipité est filtré et lavé soigneusement en fonction de la nature des précurseurs et des agents de façon à limiter les teneurs en ions alcalins (sodium, potassium, etc.) à moins de 0,5 % et préférentiellement à moins de 0,1 % de masse par rapport aux oxydes. De même, les teneurs en anions (chlorure, sulfate, etc.) doivent être limitées à moins de 1 %, de préférence à moins de 0,3 % en masse. Le précipité obtenu peut être atomisé, puis mis en forme par extrusion, par pastillage ou par remise en suspension dans un solvant approprié pour former des billes. Dans tous les cas, les objets mis en forme sont séchés entre 40 et 150 °C, de manière préférée entre 70 et 120 °C, puis calcinés à des températures comprises entre 300 et 1100 °C, de manière préférée entre 350 et 800 °C.

Quelle que soit la méthode de préparation retenue, il est préférable d'avoir au moins 10 % de dioxyde de titane, de préférence 23 % de dioxyde de titane et de manière encore plus préférée 50 % de dioxyde de titane. Dans la mesure du possible, le dioxyde de titane doit se trouver sous forme principalement amorphe ou micro-cristallisé, remarquable en cela par l'absence sur le diagramme de diffraction X de raies relatives aux formes cristallisées connues par l'homme du métier du dioxyde de titane.

Concernant la texture du catalyseur, il est important de maintenir la surface spécifique mesurée par la méthode BET connue par l'homme du métier, et le volume poreux à des valeurs correctes. Ainsi, le catalyseur aura en général une surface spécifique, comprise entre 10 et 500 m²/g, de préférence comprise entre 30 et 400 m²/g et de manière plus préférée comprise entre 40 et 300 m²/g. De même, le volume poreux sera compris entre 0,1 cm³/g et 1,2 cm³/g, et de manière préférée comprise supérieur à 0,2 cm³/g. Enfin, la répartition poreuse sera comprise entre 0,001 microns et 0,1 microns.

Si l'on effectue la transestérification en l'absence de catalyseur, soit en autoclave, soit en lit fixe avec des supports inertes, comme le carbure de silicium, on peut obtenir, à certaines températures généralement supérieures ou égales à 250 °C, des conversions qui dépassent 80 %, mais à des VVH très faibles et avec des temps de séjour très longs. La réaction thermique existe donc et il est parfois difficile de trancher entre l'effet catalytique et l'effet thermique, ce qui explique qu'avec des alumines simples, on puisse obtenir des conversions élevées. Toutefois, le but du procédé de l'invention est d'obtenir ces conversions avec des temps de séjour raisonnables, donc à des VVH raisonnables.

Les conditions opératoires mises en oeuvre dépendent nettement du procédé choisi. Si l'on a recours à une réaction en discontinu, on peut travailler en une ou deux étapes, c'est à dire réaliser une première réaction jusqu'à 85 % à 95 % de conversion, refroidir en évaporant l'excès de méthanol, décanter la glycérine et finir la réaction en réchauffant à nouveau et en ajoutant de l'alcool pour obtenir une conversion totale. On peut aussi viser une conversion de 98 % en travaillant suffisamment longtemps en une seule étape.

Si l'on entreprend une réaction en continu, on peut travailler avec plusieurs autoclaves et décanteurs. Dans le premier, on réalise une conversion par exemple de 85 %, puis on décante en évaporant l'alcool et en refroidissant ; dans un deuxième réacteur, on achève la réaction de transestérification en rajoutant une partie de l'alcool que l'on a évaporé précédemment. On évapore finalement dans un évaporateur l'excès d'alcool et l'on sépare la glycérine et les esters par décantation.

Si l'on choisit un procédé continu en lit fixe, on peut avec avantage travailler à des températures de 150 à 250 °C, de préférence 170 à 210 °C, à des pressions de 30 à 70 bar, si l'on fabrique des esters méthyliques, la VVH étant de préférence comprise entre 0,1 et 3, de préférence de 0,3 à 2, dans la première étape et le rapport poids alcool/huile variant de 3/1 à 0,1/1.

L'introduction de l'alcool peut être avantageusement fractionnée. L'introduction à deux niveaux dans le réacteur tubulaire peut s'opérer de la façon suivante : alimentation du réacteur avec l'huile et environ les 2/3 de l'alcool à mettre en jeu, puis introduction du complément d'alcool approximativement au niveau du tiers supérieur du lit catalytique.

Si l'on ne dépasse pas 220 °C, on obtient généralement un ester de même couleur que l'huile de départ et une glycérine incolore après décantation. L'ester peut être passé sur une résine, une terre et/ou du charbon actif, de même que la glycérine.

L'analyse des composés produits se fait, soit par chromatographie en phase gazeuse pour les esters et la glycérine, soit, plus rapidement, par chromatographie liquide par exclusion pour les esters. On constate que le procédé de l'invention, à l'inverse des procédés connus réalisés en catalyse basique homogène avec des monoalcools, ne produit que très peu, d'esters de stérols. Les esters de stérols, qui sont des produits lourds, peuvent provoquer des dépôts dans les injecteurs.

Les exemples présentés ci-après ne limitent pas l'invention et ne servent qu'à l'illustrer.

Synthèse de catalyseurs

Catalyseur 1

Un support alumine préformé sous forme de billes de 1.4 mm de diamètre, de surface spécifique $S_{BET} = 189 \text{ m}^2/\text{g}$ et de volume poreux $V_p = 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ est utilisé.

Catalyseur 2

Le Catalyseur 2 est préparé par imprégnation d'isopropoxyde de zinc et d'isopropoxyde de titane sur le Catalyseur 1. L'alumine est calcinée à 400 °C pendant 1 h puis après retour à la température ambiante, 23 g d'isopropoxyde de zinc et 23 g d'isopropoxyde de titane sont mélangés à 5 ml d'heptane, puis versé lentement sur 85 g d'alumine. L'ensemble est agité pendant 24 h. Le solide obtenu est placé à l'air ambiant pendant 72 h, puis séché en étuve. Le catalyseur est calciné à 500 °C pendant 4 h.

L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence de phase cristalline, caractéristique de la présence d'alumine gamma. Aucune raie caractéristique des phases rutile ou anatase n'est détectée. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de 141 m²/g. Les teneurs en zinc et en titane mesurées par fluorescence X sont respectivement de 8.4 et 4.0 % en masse.

Catalyseur 3

Le Catalyseur 3 est préparé selon l'enseignement du brevet US-A-4 490 479. On mélange 30 g de boehmite (Pural SB3) avec 35 g de gel de titane TiO₂ et 35 g d'oxyde de zinc ZnO en présence de 3 g d'acide nitrique à 70 % et 45 g d'eau. Les composants sont malaxés pendant 1 h pour former une pâte. La pâte ainsi obtenue est convertie en extrudés de 1,6 mm de diamètre qui sont séchés à 150 °C pendant 20 h et calcinés sous air à 600 °C pendant 3 h. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de 62 m²/g. La teneur en aluminium, en zinc et en titane mesurée par fluorescence X est respectivement de 14%, 24% et 17% en masse.

Exemple 1 (comparatif) : Réaction en l'absence de catalyseur.

Dans un réacteur autoclave de 100 ml équipé d'un système d'agitation et d'un contrôle de température et de pression, on introduit 25 g d'huile de colza dont la composition est détaillée dans le tableau suivant et 25 g de méthanol.

Glycéride d'acides gras	Nature de la chaîne grasse	% en masse
Palmitique	C16:0	5
Palmitoléique	C16:1	< 0,5
Stéarique	C18:0	2
Oléique	C18:1	59
Linoléique	C18:2	21
Linoléique	C18:3	9
Arachidique	C20:0	< 0,5
Gadoléique	C20:1	1
Béhénique	C22:0	< 0,5
Erucique	C22:1	< 1

Le milieu est porté à 200 °C sous agitation. La pression atteint 32 bar.

Des échantillons sont prélevés après 2 heures, 5 heures et 7 heures. Sur chaque échantillon, après évaporation du méthanol en excès puis élimination du glycérol formé par décantation, la concentration en esters méthyliques est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est respectivement de 18 %, 36 % et 52 %.

5 **Exemple 2 : Réaction en présence de Catalyseur 3**

Dans un réacteur autoclave de 100 ml équipé d'un système d'agitation et d'un contrôle de température et de pression, on introduit 25 g d'huile de colza dont la composition est détaillée dans l'Exemple 1, 25 g de méthanol et 1 g de Catalyseur 3. le milieu est porté à 200 °C sous agitation. La pression atteint 32 bar.

10 Des échantillons sont prélevés dans la phase liquide après 2 heures, 5 heures et 7 heures de réaction. Sur chaque échantillon, après filtration et évaporation du méthanol en excès puis élimination du glycérol formé par décantation, la concentration en esters méthyliques est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est respectivement de 66 %, 77 % et 87 %.

15 Les concentrations de zinc, de titane et d'aluminium dans l'ester méthylique obtenu sont inférieures à 1ppm. Les concentrations de zinc, de titane et d'aluminium dans le glycérol obtenu sont inférieures à 1ppm. Ces résultats confirment le caractère hétérogène de la catalyse.

20 Ceci permet l'utilisation du catalyseur dans un procédé de préparation d'esters carburants sans avoir à procéder à un traitement additionnel de purification de l'ester méthylique pour éliminer les traces de catalyseur résiduel.

Dans les mêmes conditions, le même catalyseur recyclé conduit à une concentration en esters méthyliques de 87 % après 7 heures de réaction, ce qui indique que le catalyseur n'est en rien dégradé et qu'il a conservé toute son activité. Cette opération a été répété
25 encore deux fois et a conduit aux mêmes conclusions.

Exemple 3

On répète l'Exemple 3 en utilisant cette fois 150 g d'huile de colza, 150 g de méthanol et 25 g du Catalyseur 3.

30 La réaction est conduite à 200°C pendant 8 heures. Après filtration puis évaporation du méthanol en excès suivie de l'élimination du glycérol formé par

décantation, la concentration en esters méthyliques est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique est de 94 %.

Les concentrations de zinc, de titane et d'aluminium dans l'ester méthylique obtenu sont inférieure à 1ppm. Les concentrations de zinc, de titane et d'aluminium dans le
5 glycérol obtenu sont inférieure à 1ppm. Ces résultats confirment le caractère hétérogène de la catalyse.

Dans les mêmes conditions, le même catalyseur recyclé conduit à une concentration en esters méthyliques de 93.5 % après 7 heures de réaction, ce qui indique que le catalyseur n'est en rien dégradé et qu'il a conservé toute son activité.

10 **Exemples 4 à 6**

On réalise la méthanolyse dans un appareil comportant un réacteur à lit fixe c'est à dire une colonne remplie, de diamètre égal à 1,9 cm et de longueur égale à 120 cm, chauffée par 3 coquilles qui entourent la colonne. Le préchauffage de l'huile et du méthanol se fait dans la colonne sur 10 cm³ de billes de verre et la réaction sur 70 cm³ de
15 volume de Catalyseur 3. À la sortie de la colonne on a rajouté 20 cm³ de carbure de tungstène et 5 cm³ de billes de verre. Le dispositif en U renversé est constitué d'un réacteur tubulaire, d'un refroidissement sur la partie horizontale et d'un décanteur, qui constitue la deuxième branche. Sur la partie supérieure du décanteur, un système de purge gazeuse permet de réguler la pression, c'est à dire de maintenir celle-ci au départ avec de
20 l'azote à la pression désirée de 15 à 60 bar. Le décanteur possède à sa sortie inférieure une purge liquide. Lorsque le décanteur est à moitié plein, une vanne automatique s'ouvre pour vider partiellement le produit obtenu. Deux pompes injectent aux débits choisis et à pression constante l'alcool et l'huile dans la colonne et de bas en haut.

Les produits de réaction sont recueillis après 24 heures de passage aux VVH
25 désirées (VVH = volume d'huile/volume de catalyseur/ heure).

Après avoir soutiré le produit constitué de méthanol, de glycérol et d'ester, généralement présents en une seule phase, on évapore le méthanol, puis on sépare l'ester et le glycérol par décantation.

L'analyse de l'ester se fait par chromatographie d'exclusion stérique. Les résultats
30 sont donc ceux obtenus sans aucune purification finale, si ce n'est celle qui consiste à évaporer l'excès de méthanol et à séparer l'ester de la glycérine par décantation, de préférence vers 50 °C.

Le tableau suivant présente les résultats obtenus après 24 heures de réaction.

La VVH est le volume d'huile injecté par volume de catalyseur et par heure. Le rapport R est le rapport en volume huile/alcool, noté H/A. La pression est la pression qui règne dans le décanteur, exprimée en bar.

5 La composition du mélange est exprimée en % poids.

Le temps de contact tient compte de la présence de méthanol ; il est déterminé par la relation :

$$\text{temps de contact} = \frac{70 \text{ cm}^3 \text{ de catalyseur} \times 60(*)}{\text{volume en cm}^3 \text{ de l'huile} + \text{alcool injecté en 1 h}}$$

(*) 60 = temps en minutes.

10 Dans le tableau :

- E = esters (contient également les stérols)
- MG = monoglycérides
- DG = diglycérides qui ne contiennent pas d'esters de stérols, car il ne s'en forme pas dans ces conditions
- 15 - TG = triglycérides

Méthanolyse de l'huile de colza avec le Catalyseur 3

Exemple	T (°C)	VVH	rapport H/A vol/vol	P (bar)	TG (%)	DG (%)	MG (%)	E (%)	t de contact (min)
4	200	0,5	1	50	0,9	2,1	3,3	93,7	60
5	200	0,5	1,5	50	4,3	2,7	4,1	88,9	72
6	180	0,5	1	50	3,3	5,1	7,5	84,1	60

20 Des analyses de zinc et de titane par fluorescence X ont été effectuées sur les esters méthyliques et le glycérol obtenus. L'absence de zinc et de titane dans ces produits confirme le caractère hétérogène de la catalyse.

Exemple 7

On répète l'Exemple 4 en remplaçant l'huile de colza utilisé comme charge par un mélange d'ester dont la composition est identique à celle obtenue dans l'Exemple 4.

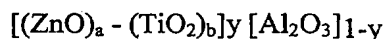
La composition de la phase ester obtenue est :

- Esters méthyliques : 99,3 %
- Monoglycérides : 0,6 %
- Diglycérides : 0,1 %
- 5 - Triglycérides : non détectés

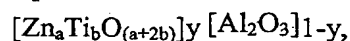
Cette composition est compatible avec les spécifications requises pour un ester carburant pour moteur diesel.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'au moins un ester d'acide gras et de glycérine à un haut degré de pureté, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction d'une huile végétale ou animale avec un monoalcool aliphatique renfermant de 1 à 18 atomes de carbone, en présence d'au moins un catalyseur choisi parmi les mélanges d'oxydes de zinc et de titane et les mélanges d'oxyde de zinc, de titane et d'alumine répondant à la formule :



cette formule pouvant également prendre la forme



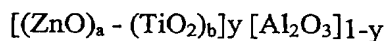
- 10 a ayant une valeur comprise entre 0,5 et 5, b ayant une valeur comprise entre 0,5 et 5 et y ayant une valeur de 0,005 à 1.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit monoalcool aliphatique renferme de 1 à 12 atomes de carbone.

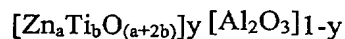
3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit monoalcool aliphatique renferme de 1 à 5 atomes de carbone.

4. Procédé selon la revendication 1 à 3 caractérisé en ce que l'on opère à une température entre 150 °C et 250 °C, sous une pression inférieure à 100 bar et avec un excès de monoalcool par rapport à la stoechiométrie huile/alcool.

5. Procédé selon la revendication 1 à 4 caractérisé en ce que, dans les formules :



et



y a une valeur de 0,005 à 0,995.

6. Procédé selon la revendication 1 à 5 caractérisé en ce que ledit catalyseur est sous forme de poudre, d'extrudés ou de billes.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le catalyseur présente une surface de 10 à 500 m²/g, un volume poreux de 0,1 à 1,2 cm³/g et une répartition poreuse comprise entre 0,01 et 0,1 micron.
8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le catalyseur présente une surface de 30 et 400 m²/g et un volume poreux supérieur à 0,2 cm³/g.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la réaction est mise en œuvre en discontinu.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que la réaction est mise en œuvre en continu, soit en lit fixe, soit avec des autoclaves et décanteurs en série.
11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que la réaction est mise en œuvre en lit fixe, à une VVH de 0,1 à 3, de préférence 0,3 à 2.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que l'on met en œuvre successivement :
- une transestérification initiale avec une conversion de l'huile en ester d'au moins 80 - 85 % ;
 - l'évaporation du monoalcool en excès ;
 - la décantation de la glycérine et de l'ester, ledit ester étant recyclé dans une deuxième étape pour subir une transestérification avec une partie du monoalcool récupéré dans la première évaporation ;
 - puis une nouvelle évaporation du monoalcool, la décantation à froid et la séparation de la glycérine et de l'ester.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que l'huile de départ est une huile acide et on effectue une opération préalable de glycérolyse de l'acide gras libre, avec un catalyseur tel que celui utilisé pour la transestérification, à une température entre 180 et 220 °C et à une pression égale ou inférieure à 1 bar.
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que l'on purifie l'ester obtenu, par passage sur une résine, une terre et/ou du charbon actif.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on purifie l'ester obtenu, soit par distillation, soit par un lavage avec de la glycérine méthanolique pour en réduire la teneur en monoglycéride.
16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 15 caractérisé en ce que la glycérine obtenue après évaporation de l'alcool est purifiée de façon définitive par passage sur une résine, une terre et/ou du charbon actif.
17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisé en ce que, pour fabriquer l'ester éthylique, on utilise l'alcool éthylique en mélange avec une proportion de 1 à 50 % de méthanol.
- 10 18. Ester carburant obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 17 caractérisé en ce qu'il présente une teneur en ester de stérol inférieure à 0,2 % et une teneur en monoglycéride de 0,5 à 5 % et par l'absence presque totale de di- et triglycérides
19. Glycérine obtenue par un procédé selon l'une des revendications 1 à 17 caractérisée en ce qu'elle présente une pureté supérieure à 99,5 %.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 654859
FR 0404730

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 924 185 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 23 juin 1999 (1999-06-23) * page 4, alinéa 22 * * exemples * -----	1-19	C07C69/24 C07C67/02
D,X	US 5 908 946 A (ROUXEL JEAN-JACQUES ET AL) 1 juin 1999 (1999-06-01) * le document en entier *	18,19	
A	-----	1	
X	PETERSON G R ET AL: "Rapeseed oil transesterification by heterogenous catalysis" JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. CHAMPAIGN, US, vol. 61, no. 10, octobre 1984 (1984-10), pages 1593-1597, XP002170978 ISSN: 0003-021X	18,19	
A	* le document en entier * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C07C B01J C11C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 décembre 2004		Kardinal, S	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0404730 FA 654859**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 15-12-2004
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0924185	A	23-06-1999	FR	2772756 A1	25-06-1999
			AT	224352 T	15-10-2002
			DE	69808029 D1	24-10-2002
			DE	69808029 T2	06-02-2003
			EP	0924185 A1	23-06-1999
			ES	2184211 T3	01-04-2003
			US	6147196 A	14-11-2000

US 5908946	A	01-06-1999	FR	2752242 A1	13-02-1998
			IT	1293520 B1	01-03-1999
